

BEST AVAILABLE COPY

50145-267
AUGUST 15, 2001
OGAWA, ETAL.
McDermott, Will & Emery

日 本 国 特 許
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年 8月18日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-248962

出 願 人
Applicant(s):

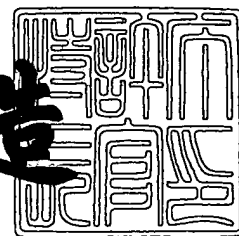
日産自動車株式会社



2001年 5月31日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Japan Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3048981

BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願

【整理番号】 NM99-01949

【提出日】 平成12年 8月18日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01M 4/00
H01M 10/24

【発明の名称】 L i 含有金属複合酸化物及びこれを用いた非水電解質二次電池

【請求項の数】 14

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社
社内

【氏名】 小川 止

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社
社内

【氏名】 高橋 秀和

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社
社内

【氏名】 片村 淳二

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会社
社内

【氏名】 宗像 文男

【特許出願人】

【識別番号】 000003997

【氏名又は名称】 日産自動車株式会社

【代表者】 カルロス ゴーン

【代理人】

【識別番号】 100102141

【弁理士】

【氏名又は名称】 的場 基憲

【電話番号】 03-3357-5155

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 061067

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9810101

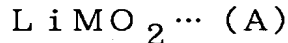
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 Li 含有金属複合酸化物及びこれを用いた非水電解質二次電池

【特許請求の範囲】

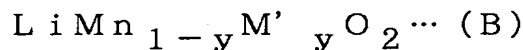
【請求項 1】 次の一般式 (A)



(式中の M は、電子数の差が奇数である 2 種の金属元素であって、一方又は双方が 3 d 遷移金属を示す) で表され、層状型結晶構造を有することを特徴とする Li 含有金属複合酸化物。

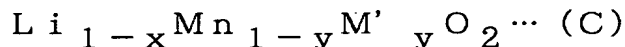
【請求項 2】 上記式 (A) 中の金属元素 M のいずれか一方がマンガンであることを特徴とする請求項 1 記載の Li 含有金属複合酸化物。

【請求項 3】 上記金属元素 M の一方がマンガンであり、上記一般式 (A) が、次の一般式 (B)



(式中の M' はクロム、鉄又はニッケルであって、y はマンガン置換量を示す) で表されることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の Li 含有金属複合酸化物。

【請求項 4】 次の一般式 (C)



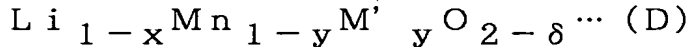
(式中の M' はマンガンとは異なる 3 d 遷移金属であってマンガンとの電子数の差が奇数であり、リチウム欠損量 x は a / b 比で表され、この a 及び b は 1 ~ 30 から選ばれた任意の自然数であり、a < b を満たし、y はマンガン置換量を示す) で表され、層状型結晶構造を有することを特徴とする Li 欠損金属複合酸化物。

【請求項 5】 上記リチウム欠損量 x の組成変動幅が ± 5 % 以内であり、0.03 < x ≤ 0.5 を満たすことを特徴とする請求項 4 記載の Li 欠損金属複合酸化物。

【請求項 6】 上記マンガン置換量 y は c / d 比で表され、この c 及び d は 1 ~ 30 から選ばれた任意の自然数であり、c < d を満たすことを特徴とする請求項 4 又は 5 記載の Li 欠損金属複合酸化物。

【請求項 7】 上記マンガン置換量 y の組成変動幅が $\pm 5\%$ 以内であり、 $0.03 < y \leq 0.5$ を満たすことを特徴とする請求項 4～6 のいずれか 1 つの項に記載の Li 欠損金属複合酸化物。

【請求項 8】 上記金属 M' がクロム、鉄及びニッケルから成る群より選ばれた少なくとも 1 種の金属であり、上記一般式 (C) が、次の一般式 (D)



(式中の酸素欠損量 δ は $\delta \leq 0.2$ を満たす) で表されることを特徴とする請求項 4～7 のいずれか 1 つの項に記載の Li 欠損金属複合酸化物。

【請求項 9】 請求項 1～3 のいずれか 1 つの項に記載の Li 含有金属複合酸化物を製造する方法であって、

所定の金属化合物、リチウム化合物及び 3d 遷移金属化合物を均一に混合し、低酸素濃度雰囲気下で焼成することを特徴とする Li 含有金属複合酸化物の製造方法。

【請求項 10】 請求項 4～8 のいずれか 1 つの項に記載の Li 欠損金属複合酸化物を製造する方法であって、

所定の金属化合物、リチウム化合物及び 3d 遷移金属化合物を均一に混合し、低酸素濃度雰囲気下で焼成することを特徴とする Li 欠損金属複合酸化物の製造方法。

【請求項 11】 請求項 1～3 のいずれか 1 つの項に記載の Li 含有金属複合酸化物を含んで成ることを特徴とする非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項 12】 請求項 4～8 のいずれか 1 つの項に記載の Li 欠損金属複合酸化物を含んで成ることを特徴とする非水電解質二次電池用正極活物質。

【請求項 13】 請求項 11 又は 12 記載の正極活物質を用いた非水電解質二次電池であって、

負極活物質として、リチウム、複合酸化物、窒素、炭素及び錫から成る群より選ばれた少なくとも 1 種のものを用いることを特徴とする非水電解質二次電池。

【請求項 14】 電解質として高分子固体電解質を用いることを特徴とする請求項 13 記載の非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、 Li 含有金属複合酸化物及びこれを用いた非水電解質二次電池に係り、更に詳細には、所定の Li 含有金属複合酸化物、 Li 欠損量及び金属元素の欠損量・置換量を制御した Li 欠損金属複合酸化物、これらの製造方法、正極活物質及びこれらを用いた非水電解質二次電池に関する。

本発明の非水電解質二次電池は、高容量でサイクル耐久性を有し、例えば、コンパクトで長寿命性能を有する電気自動車用（EVやHEVなど）の Li 二次電池として用いることができる。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

近年の環境問題において、ゼロエミッションである電気自動車の開発が強く望まれている。また、様々な二次電池の中でも、リチウム二次電池は、充放電電圧が高く、充放電容量が大きいことから、電気自動車用二次電池として期待されている。

【 0 0 0 3 】

従来、かかるリチウム二次電池用の正極活物質としては、 LiCoO_2 が用いられていた。しかし、コバルトを使用するため、安定性、価格、又は埋蔵量などの面で問題があり、特開平 1 1 - 1 7 1 5 5 0 号公報や特開平 1 1 - 7 3 9 6 2 号公報などでは、自動車用二次電池用の正極活物質として、スピネル構造リチウムマンガン複合酸化物（ LiMn_2O_4 ）を用いることが提案されている。

【 0 0 0 4 】

しかしながら、二次電池用の正極活物質として LiMn_2O_4 は、高温での耐久性が十分でなく、電解質中へ正極材料が溶出し負極の性能劣化を導くという問題があり、この解決策として、 Mn の一部を遷移金属元素や典型金属元素で置換する手法が試みられている。

また、高温でのサイクル耐久性を改善する目的で、特開平 1 1 - 7 1 1 1 5 号公報では、 Mn の一部を種々の元素で置換したものが提案されているが、この結果、結晶構造中に歪みが導入され、室温でのサイクル耐久性が悪くなることがあ

る。

更に、サイクル耐久性の改善を狙い、結晶構造の安定化を図るために大量の元素置換を行うと、活物質容量の低下を招いてしまう。

【0005】

一方、容量の面では、 LiCoO_2 系（活物質容量 140mAh/g ）の正極活物質は、スピネル構造型リチウムマンガン複合酸化物系（ LiMn_2O_4 ：活物質容量 100mAh/g ）の正極活物質より高容量であるが、上述したように使用環境下での安定性などが十分ではない。

このため、結晶構造中の Li 含有量が上記スピネル構造型リチウムマンガン複合酸化物系（ LiMn_2O_4 ）より多く、使用環境下での安定性が上記 LiCoO_2 系より優れた高容量リチウム複合酸化物正極活物質の開発が望まれている。

【0006】

また、かかる高容量型のリチウム二次電池用正極活物質は、結晶構造に基づく化学式中のリチウム含有量により決定されることが知られている。

このような見地から、高容量 Mn 含有リチウム複合酸化物正極活物質を見出すために、結晶化学的な考察に基づき、新規正極活物質の探索が試みられ、提案されている（特許第2870741号など）。

また、近年、 LiMnO_2 系層状酸化物を用いることにより、従来のスピネル構造型リチウムマンガン複合酸化物系に比べ2倍以上の正極活物質容量（約 270mAh/g ）を有することが見出されている（A. Robert and P. G. Bruce: Nature, Vol. 381 (1996), p499）。

【0007】

しかしながら、上述の新規正極活物質や LiMnO_2 系層状酸化物などにおいては、十分な充放電特性は、例えば 55°C で得ることができるが、室温では $1/3$ 程度に活物質容量が低下してしまうという問題がある。また、十分な充放電特性を確保するために室温以上で充放電を繰り返すと徐々に容量が低下し、十分なサイクル耐久性が確保されない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような従来技術の有する課題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、結晶構造安定性、サイクル安定性及び高温時の耐久安定性に優れ、更に高容量であるLi含有金属複合酸化物、Li欠損金属複合酸化物、これらの製造方法、正極活物質及びこれらを用いた非水電解質二次電池を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】

【0010】

ここでNaCl型MO結晶と層状構造LiMO₂複合酸化物とを比較する。

通常のNaCl型MO結晶（Mは金属元素、Oは酸素）、例えば、NiOのような酸化物では、結晶の[111]方向にNi層と酸素層が交互に並んだ結晶構造を有している。

また、層状構造LiMO₂複合酸化物（MはNi、Co又はMnなど）、例えば、層状構造リチウムマンガン複合酸化物では、図1に示すように「酸素層-Mn層-酸素層-Li層-酸素層-Mn層-酸素層-Li層…」という構造、即ち、酸素面（酸素層）と金属元素が存在する面（金属層）とが交互に繰り返され、更にこの金属層は規則的に交互にMn層とLi層とが並んだ層状型結晶構造を有している。

【0011】

このように、NaCl型MO結晶と層状構造LiMO₂複合酸化物とは、非常に類似した構造を有すると考えられる。

本発明者らは、この規則的な構造に着目し、層状構造LiMO₂複合酸化物が一定の結晶ブロックの繰り返しで構成されていること、言い換えれば、MOブロック[MO]とLiOブロック[LiO]とが交互に繰り返された[LiO][MO]ブロックの繰り返しにより構成されていることを知見した。

【0012】

かかるブロック構造の表記を、従来知られているナトリウムマンガン酸化物Na₂/3MnO₂の結晶構造に適用すると、[Na₂/3O][MnO]ブロックの繰り返しで表すことができる。また、これは、[NaO][MnO]ブロック

における $[\text{NaO}]$ ブロック中の Na 占有率を規則的に欠損させることで、新規な層状ナトリウムマンガン層状酸化物が創出できることを示唆するものである。

【0013】

同様に、かかるブロック構造の観念を、上記 $[\text{LiO}]$ $[\text{MO}]$ ブロックに適用すると、 $[\text{LiO}]$ ブロック中の Li 占有率を規則的に欠損させることにより、新規な層状構造リチウム金属複合酸化物を創出できると考えられる。

【0014】

また、上記 $[\text{MO}]$ の一例としてマンガン酸化物を考える場合、結晶化学的に Li サイト（ここで「サイト」は、結晶構造中に元素が占める位置を示す）と Mn サイトの違いは小さく、 $[\text{MnO}]$ ブロックにおいても $[\text{LiO}]$ と同様に Mn 占有率を規則的に欠損させることで、新規な層状構造リチウムマンガン複合酸化物が得られると考えられる。

【0015】

しかし、上述の層状構造複合酸化物をリチウム二次電池の正極活物質として使用するためには、例えば、上記マンガン酸化物では、サイクリックな充放電に重要な価数変化を生じる Mn 量は、結晶構造中にできる限り多くすることが望ましい。このため、単純に $[\text{MO}]$ ブロック中の M を欠損させることはできない。

【0016】

一方、一般式 $\text{Li}_{1-x}\text{MO}_{2-\delta}$ (M は金属元素、 x は $0 \sim 0.25$ の有理数) で表される正極活物質を用いるときは、サイクル安定性は向上するが、耐久性は確保されない。即ち、 Li サイトを欠損させるのみでは、結晶中の歪みや化学結合の安定化が充分ではなく、特に高温域での作動が充分に確保されない。

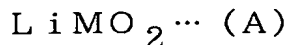
【0017】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、所望の組合せや構造とすること、又は規則的に Li や金属元素を欠損・置換させ、結晶中の歪みや化学結合を安定化することにより、上記課題が解決されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0018】

即ち、本発明の Li 含有金属複合酸化物は、次の一般式 (A)

【0019】



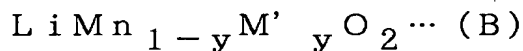
【0020】

(式中のMは、電子数の差が奇数である2種の金属元素であって、一方又は双方が3d遷移金属を示す)で表され、層状型結晶構造を有することを特徴とする。

【0021】

また、本発明のLi含有金属複合酸化物の好適形態は、上記金属元素Mの一方がマンガンであり、上記一般式(A)が、次の一般式(B)

【0022】



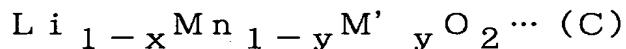
【0023】

(式中のM'はクロム、鉄又はニッケルであって、yはマンガン置換量を示す)で表されることを特徴とする。

【0024】

更に、本発明のLi欠損金属複合酸化物は、次の一般式(C)

【0025】



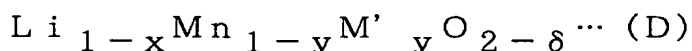
【0026】

(式中のM'はマンガンとは異なる3d遷移金属であってマンガンとの電子数の差が奇数であり、リチウム欠損量xはa/b比で表され、このa及びbは1~30から選ばれた任意の自然数であり、a<bを満たし、yはマンガン置換量を示す)で表され、層状型結晶構造を有することを特徴とする。

【0027】

更にまた、本発明のLi欠損金属複合酸化物の好適形態は、上記置換金属M'がクロム、鉄及びニッケルから成る群より選ばれた少なくとも1種の金属であり、上記一般式(C)が、次の一般式(D)

【0028】



【0029】

(式中の酸素欠損量 δ は $\delta \leq 0.2$ を満たす) で表されることを特徴とする。

【0030】

また、本発明の Li 含有金属複合酸化物の製造方法は、上記 Li 含有金属複合酸化物を製造する方法であって、

所定の金属化合物、リチウム化合物及び 3d 遷移金属化合物を均一に混合し、低酸素濃度雰囲気下で焼成することを特徴とする。

【0031】

更に、本発明の Li 欠損金属複合酸化物の製造方法は、上記 Li 欠損金属複合酸化物を製造する方法であって、

所定の金属化合物、リチウム化合物及び 3d 遷移金属化合物を均一に混合し、低酸素濃度雰囲気下で焼成することを特徴とする。

【0032】

更にまた、本発明の非水電解質二次電池用正極活物は、上記 Li 含有金属複合酸化物を含んで成ることを特徴とする。

【0033】

また、本発明の他の非水電解質二次電池用正極活物は、上記 Li 欠損金属複合酸化物を含んで成ることを特徴とする。

【0034】

更に、本発明の非水電解質二次電池は、上記正極活物質を用いた非水電解質二次電池であって、

負極活物質として、リチウム、複合酸化物、窒素、炭素及び錫から成る群より選ばれた少なくとも 1 種のものを用いることを特徴とする。

【0035】

更にまた、本発明の非水電解質二次電池の好適形態は、電解質として高分子固体電解質を用いることを特徴とする。

【0036】

【発明の実施の形態】

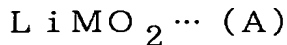
以下、本発明の Li 含有金属複合酸化物及び Li 欠損金属複合酸化物について詳細に説明する。なお、本明細書において「%」は、特記しない限り質量百分率

を示す。

【0037】

本発明のLi含有金属複合酸化物は、一般式(A)

【0038】



【0039】

(式中のMは、電子数の差が奇数である2種の金属元素であって、一方又は双方が3d遷移金属を示す)で表され、層状型結晶構造を有することを特徴とする。

【0040】

ここで、上記金属元素Mは2種の金属元素であり、その電子数の差が奇数であることがよい。電子数の差が偶数であると、電子数差が奇数のときよりもBOP値が低くなり、結晶構造の安定性が低下してしまう。

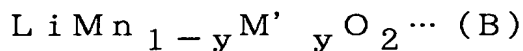
また、かかる2種の金属元素の一方又は双方は3d遷移金属であることがよい。双方とも3d遷移金属でないときは、結晶構造の安定性や室温での耐久性が低下してしまう。

3d遷移金属としては、マンガン(Mn)、クロム(Cr)、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、コバルト(Co)及びバナジウム(V)などを例示できる。

【0041】

更に、上記金属元素Mの一方がマンガンであるときは、上記一般式(A)は、次の一般式(B)

【0042】



【0043】

(式中のM'はクロム、鉄又はニッケルであって、yはマンガン置換量を示す)で表すことができる。

ここで、置換金属M'としては、クロム、鉄又はニッケルが好ましく、この場合はMnと安定な結晶構造を作りやすい。

【0044】

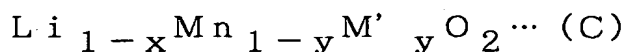
更にまた、上記Li含有金属複合酸化物は層状型結晶構造を有する。層状型結

晶構造でない場合としては、例えば、スピネル型結晶構造があるが、相対的なLiの量、即ち、電池としての容量が層状構造より小さく、電池性能として不利になる。

【0045】

次に、本発明のLi欠損金属複合酸化物は、次の一般式(C)

【0046】



【0047】

(式中のM' はマンガンとは異なる3d遷移金属であってマンガンとの電子数の差が奇数であり、リチウム欠損量xはa/b比で表され、このa及びbは1～30から選ばれた任意の自然数であり、a<bを満たし、yはマンガン置換量を示す)で表され、層状型結晶構造を有することを特徴とする。

言い換えれば、上記(A)式のLi含有金属複合酸化物における上記M(2種の金属元素)の一方をMnとし、更にこのMnの欠損分に応じて金属M'を置換したLi欠損Mn複合酸化物である。

【0048】

ここで、上記置換金属M'は、Mnとは異なる3d遷移金属であることがよく、これ以外の金属では、室温又はそれより高温でのサイクル耐久性が悪化する。

また、上記リチウム欠損量xは、a/b比(x=a/b)で示すことが可能であり、このa及びbは、1～30から選ばれた任意の自然数であり、a<bであることがよい。上記Li欠損量xは、例えば、1/2、1/3、2/3、1/4、1/5、2/5、1/6、1/8などとすることができる。

更に、上記Mn置換量yは、c/d比で示すことが可能であり、このc及びdは、1～30から選ばれた任意の自然数であり、c<dであることが好ましい。Mnが規則的に置換されているときは、結晶構造が安定化し、リチウム二次電池の正極活物質として用いるときのサイクル耐久性などが向上し得る。上記Mn置換量yは、例えば、1/2、1/3、2/3、1/4、1/5、2/5、1/6、1/8などに調整可能である。

【0049】

更にまた、上記Li欠損量 x は、その組成変動幅が $\pm 5\%$ 以内であり、 $0.03 < x \leq 0.5$ を満たすことが、結晶構造中の歪みの低減の面から好ましい。 $\pm 5\%$ を超えると結晶構造が部分的に意図した組成から離れ、歪みが発生することがある。また、上記リチウム欠損量 x が 0.03 以下では実質上欠損の効果を発現できず、 0.5 を超えると結晶中のリチウム容量が低下し、層状構造を維持できなくなることがある。

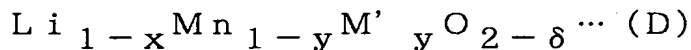
【0050】

また、上記マンガン置換量 y は、その組成変動幅が $\pm 5\%$ 以内であり、 $0.03 < y \leq 0.5$ を満たすことが結晶構造中の歪みの低減の面から好ましい。かかる組成変動幅が $\pm 5\%$ を超えると結晶構造が部分的に意図した構造から変化し、歪みが大きくなることがある。また、上記マンガン置換量 y が 0.03 以下では実質的な置換効果を発現できず、 0.5 を超えともはやマンガン化合物といえない。

【0051】

更に、置換金属 M' としてCr、Fe又はNi及びこれらの任意の組合せに係る金属を用い、上記一般式(C)が、次の一般式(D)

【0052】



【0053】

(式中の酸素欠損量 δ は $\delta \leq 0.2$ を満たす)で表されるLi欠損金属複合酸化物とすることができる。

【0054】

このとき、置換金属 M' が上記所定の金属である場合は、高温時のサイクル安定性が向上でき、これら以外の金属では相対的に安定性が低くなることがある。

また、酸素欠損量 δ は、 0.2 以下であることがよく、サイクル安定性に優れ、高容量であるLi欠損金属複合酸化物を得ることができる。 0.2 を超えると結晶構造を作っている酸素層が不安定になり、製造しにくく、できたとしてもサイクル安定性が低くなり易い。

【0055】

ここで、本発明のLi含有金属複合酸化物の一例であるNaCl型Li含有層状金属複合酸化物(LiMnO_2)は、上述のブロック構造の表記を用いて $[\text{LiO}][\text{MnO}]$ と表すことができる。

また、本発明のLi欠損金属複合酸化物は、上記Li含有金属複合酸化物のLi欠損量とMnサイトの元素置換量を制御して成ることから、同様にブロック構造の表記を用いて表すことができる。

即ち、上記式(B)に示すLi欠損金属複合酸化物($\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1-y}\text{M}'_y\text{O}_2$)は、 $[\text{Li}_{1-x}\text{O}][\text{Mn}_{1-y}\text{M}'_y\text{O}]$ と表すことができる。

更に、上記Li欠損量 x が $1/3$ 、上記Mn置換量 y が $1/2$ であるときは、 $[\text{Li}_{2/3}\text{O}][\text{Mn}_{1/2}\text{M}'_{1/2}\text{O}]$ と表すことができ、例えば置換金属 M' がNiであれば、一般式 $\text{Li}_{2/3}\text{Mn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$ で表されるLi欠損金属複合酸化物となる。

この結果、Li欠損量 x を所定の a/b 比に調整しLiを規則的に欠損させることにより、結晶構造が安定化し、リチウム二次電池(非水電解質二次電池)の正極活物質として用いるときのサイクル耐久性等が向上し、また、Mn置換量 x を所定の c/d 比に調整しMnを規則的に欠損させ、所定の置換金属 M' を置換することにより、高温での耐久安定性を保持することができる。

【0056】

次に、上述した本発明のLi含有金属複合酸化物及びLi欠損金属複合酸化物の製造方法について説明する。

なお、Li含有金属複合酸化物は、原料化合物の組成等が一部異なる以外はLi欠損金属複合酸化物とほぼ同様な工程で製造することができるので、ここでは、Li欠損マンガン層状複合酸化物の製造方法について説明する。

【0057】

かかるLi欠損マンガン層状複合酸化物は、所定のMn化合物(金属化合物)、Li化合物及び3d遷移金属化合物を均一に混合し、低酸素濃度雰囲気下で焼成して得られる。

【0058】

ここで、混合方法としては、これら化合物を乾式混合又は湿式混合する方法、

Mn 化合物及び遷移金属化合物から合成した Mn-遷移金属複合酸化物と Li 化合物とを乾式混合又は湿式混合する方法、LiMnO₂ と遷移金属化合物とを乾式混合又は湿式混合する方法、並びに Li 化合物、Mn 化合物及び遷移金属化合物の溶液からクエン酸や重炭酸アンモニウム等を用いて共沈法により混合する方法などを挙げることができる。

特に、Mn 化合物及び遷移金属化合物を予めイオン交換水に完全に溶解した混合水溶液を水酸化リチウム水溶液中に滴下して共沈生成物を得た後、この共沈生成物と、目的組成比に対して不足している量のリチウム化合物とを乾式又は湿式により混合する方法が好適であり、均質な生成物を得ることができる。なお、かかる方法で得られる共沈生成物は、焼成を行い Mn-遷移金属複合酸化物とした後、目的組成比に対して不足している量のリチウム化合物を混合してもよい。

【 0 0 5 9 】

また、焼成は、低酸素濃度雰囲気下で行い、望ましくは窒素、アルゴン又は二酸化炭素などを用いた酸素を含まないガス雰囲気下で行う。なお、このときの酸素分圧は 1 0 0 0 p p m 以下、望ましくは 1 0 0 p p m 以下であることがよい。酸素分圧が 1 0 0 0 p p m を超えると酸素量が多すぎ焼成できなくなることがある。

更に、焼成温度は、1 1 0 0 ℃ 以下、望ましくは 9 5 0 ℃ 以下であることがよい。1 1 0 0 ℃ を超える温度では生成物が分解し易くなる。

更にまた、焼成時間は 1 ～ 4 8 時間、望ましくは 5 ～ 2 4 時間であることがよい。これ以外の範囲では意図した組成が得られないことがある。

なお、焼成方法は一段焼成に限られず、必要に応じて焼成温度を変化させる多段焼成でもよい。

【 0 0 6 0 】

また、上記 Mn 化合物としては、電解二酸化マンガン、化学合成二酸化マンガン、三酸化二マンガン、 γ -MnOOH、炭酸マンガン、硝酸マンガン又は酢酸マンガンなどを用いることができる。かかる Mn 化合物は粉末であることが望ましく、その平均粒径は 0. 1 ～ 1 0 0 μ m、望ましくは 2 0 μ m 以下であることがよい。Mn 化合物の平均粒径が大きいと、Mn 化合物と Li 化合物との反応が

著しく遅くなり、不均一な生成物を生成し易くなる。

【 0 0 6 1 】

更に、上記 Li 化合物としては、炭酸リチウム、水酸化リチウム、硝酸リチウム、酸化リチウム又は酢酸リチウムなどを用いることができる。特に、炭酸リチウムや水酸化リチウムを用いることが望ましく、それらの平均粒径は $30\ \mu\text{m}$ 以下であることがよい。平均粒径がこれより大きいと反応が不均一になり意図したリチウム含有量にならないことがある。

【 0 0 6 2 】

更にまた、上記 3 d 遷移金属化合物としては、3 d 遷移金属の硝酸塩、酢酸塩、クエン酸塩、塩化物、水酸化物又は酸化物などを用いることができる。

【 0 0 6 3 】

なお、上述の Li 欠損（含有）金属複合酸化物の製造では、各種添加剤等を用いることができる。

例えば、上記 Li 化合物及び Mn 化合物の混合物に、含炭素化合物、望ましくはカーボンブラックやアセチレンブラック等の炭素粉末、又はクエン酸等の有機物を添加することにより、焼成雰囲気中の酸素分圧を効率的に下げることができる。このときの添加量は 0.05～10%、望ましくは 0.1～2% であることがよい。この範囲よりも添加量が少ないとその効果が低くなることがあり、添加量が多いと副生成物が生成し易く、添加した含炭素化合物の残存により目的物の純度が低下することがある。

【 0 0 6 4 】

次に、本発明の非水電解質二次電池用正極活物質（以下、「正極活物質」と略す。）は、上述した Li 含有金属複合酸化物や Li 欠損金属複合酸化物を含んで成るものである。かかる正極活物質は、高容量で優れたサイクル耐久性を有するので、二次電池用の正極材料として有効に使用することができる。

【 0 0 6 5 】

次に、本発明の非水電解質二次電池について説明する。

本発明の上記非水電解質二次電池は、上記正極活物質、リチウム、複合酸化物、窒素、炭素又は錫、及びこれらを任意に組合せて成るものを用いた負極活物質

、及び所定の非水電解質により構成される。

言い換えれば、かかる非水電解質二次電池は、リチウムイオンの吸蔵放出が可能な上述のLi含有金属複合酸化物やLi欠損金属複合酸化物を用いた正極活物質、リチウムイオンの吸蔵放出が可能な負極活物質、及びリチウムイオン伝導性の非水電解液を組合せて得られる。

【0066】

また、上記非水電解質二次電池に用いられる負極としては、通常の非水電解質二次電池に用いられる材料がいずれも使用可能で、例えば、金属リチウム、リチウム合金、 SnSiO_3 等の金属酸化物、 LiCoN_2 などの金属窒化物及び炭素材料、又はこれらを任意に組合せたものなどを用いることができる。特に、上記炭素材料としてはコークス、天然黒鉛、人造黒鉛及び難黒鉛化炭素などを適宜選択して用いることができる。

【0067】

更に、上記電解質としては、代表的に、リチウム塩を使用できる。かかるリチウム塩としては、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 及び $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ などの従来公知のものが例示できる。

また、上記電解質を電離させる溶媒としては、例えば、有機溶媒（非水溶媒）が使用できる。有機溶媒を用いることでリチウムイオンの不要な反応を抑制することができる。

上記有機溶媒としては、特に限定されないが、カーボネート類、ラクトン類及びエーテル類などが挙げられ、具体的には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン又は γ -ブチロラクトン、及びこれらを任意に組合せた溶媒などを用いることができる。また、これら溶媒に溶解する上記電解質の濃度は、0.5～2.0モル/リットルとすることが望ましい。

【0068】

更にまた、上記電解質としては、特に、高分子固体電解質を用いることが好ま

しく、例えば、高分子マトリックスに均一分散させた固体や粘稠体、又はこれらに非水溶媒を含浸させたものを用いることができる。かかる高分子マトリックスとしては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリアクリロニトリル、又はポリフッ化ビニリデンなどを例示できる。

【 0 0 6 9 】

また、上記非水電解質二次電池では、正極と負極の短絡防止のためセパレーターを設けることができる。このセパレーターとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン、又はセルロースなどを材料とした多孔性シート、微多孔フィルム及び不織布などを例示できる。

【 0 0 7 0 】

【実施例】

以下、本発明を、図面を参照して実施例及び比較例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【 0 0 7 1 】

以下の実施例及び比較例について、Li欠損量の効果を分子軌道法計算によって確認した。かかる分子軌道法は、物質の電子状態を計算する方法として広く知られており、リチウムイオン電池正極用材料の評価にも用いられている（例えば、Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 38 (1999) pp. 2024 - など）。

本実施例及び比較例では、非経験的分子軌道法という、金属を含む物質の電子状態を解明するのに有効な分子軌道法の一手法を用いて、Li含有金属複合酸化物の結晶構造を比較した。

【 0 0 7 2 】

また、上記非経験的分子軌道法による計算処理は、図2に示すフローチャートにしたがって実行した。以下、このフローチャートをプロセス順に説明する。

【 0 0 7 3 】

[非経験的分子軌道法による計算処理]

まず、プロセス1（以下、「P1」と略す）では、原子の種類に従い基底関数（原子軌道）を定める。

次いで、量子力学に基づき、原子軌道法から軌道エネルギー、電荷分布などを計算する [P 2]。求めた軌道エネルギー等から分子軌道（原子軌道の線形結合としたときの係数）を定める [P 3]。

上記分子軌道や軌道エネルギー、電荷分布等を前回に求めたものと比較し [P 4]、前回との差が十分小さいかどうかを判定する。このとき、前回との差が十分小さければ（Yes のとき）、分子軌道が求められたこととなる。

一方、上記判定により前回との差が十分小さくなければ（No のとき）、新たな分子軌道に基づき軌道エネルギー、電荷分布等を計算し [P 6]、再度上記 [P 3] 以降のプロセスを実行する。

なお、前回との差が十分小さいかどうかの判断は、各原子の有効電子数が計算の前後で変化しないことを基準とした。

【0074】

〔クラスター及びBOP〕

ここで、本実施例及び比較例で用いたLi欠損Mn複合酸化物における金属基及びその周囲の酸素原子をモデル化する。

一般に、結晶組織の一部を取り出してモデル化したものは、クラスターと呼ばれている。図3に2金属原子のクラスターの構造、図4に3金属原子のクラスターの構造を示す。かかるクラスターは、Li欠損Mn複合酸化物（層状複合酸化物）の金属原子、及びそれに代表される金属層を挟む2層の酸素層を再現しており、Li含有金属複合酸化物の金属基の影響を調べるのに妥当なモデルである。

【0075】

金属の配合比率から考えると、上述の式 (C) で表されるLi欠損Mn複合酸化物において、2原子クラスターは $y = 1/2$ の配合、3原子クラスターは $y = 1/3$ の配合を示している。

【0076】

また、結晶構造の安定性評価の指標として、上記クラスターのMn原子と、他の金属原子に挟まれる位置にある酸素原子との有効共有結合電荷（Bond Overlap Population、以下「BOP」と略す）を用いた。

このBOPは、図2に示す「電荷分布」から求められるものであり、本発明の

対象としている層状化合物（L i 欠損M n 複合酸化物）において、M n 原子に代表される金属基層と酸素層との共有結合性、即ち、結合の安定性を示すものである。

【 0 0 7 7 】

従って、B O P 値が高ければ、熱履歴などによる結晶構造の変化が小さい、即ち、L i 欠損M n 複合酸化物の安定性が高いと判断できる。

これらのクラスターにおけるM n 原子と、隣接する金属原子に挟まれる酸素原子（M n 原子 1 個当たり 2 原子ある）との各 B O P の平均値が、そのクラスター及びそのクラスターが取り出された結晶構造の安定性の指標であると判断できる。

実施例及び比較例における B O P 値を表 1 に示す。なお、2 原子クラスターの B O P 値と 3 原子クラスターの B O P 値とは直接比較できないため、金属置換なし（M n の欠損なし）のクラスターの B O P 値を 1. 0 0 とし、同一の金属原子数を有するクラスターの B O P 値と相対比較した比率で示した。

【 0 0 7 8 】

（実施例 1）

2 金属モデルの L i 含有金属複合酸化物であり、金属原子が M n と C r である。

【 0 0 7 9 】

（実施例 2）

2 金属モデルの L i 含有金属複合酸化物であり、金属原子が M n と F e である。

【 0 0 8 0 】

（実施例 3）

2 金属モデルの L i 含有金属複合酸化物であり、金属原子が M n と N i である。

【 0 0 8 1 】

（実施例 4）

3 金属モデルの L i 含有金属複合酸化物であり、金属原子が M n （2 原子）と

C r である。

【 0 0 8 2 】

(実施例 5)

3 金属モデルの L i 含有金属複合酸化物であり、金属原子が M n (2 原子) と F e である。

【 0 0 8 3 】

(実施例 6)

3 金属モデルの L i 含有金属複合酸化物であり、金属原子が M n (2 原子) と N i である。

【 0 0 8 4 】

(比較例 1)

2 金属モデルの L i 含有金属複合酸化物であり、金属原子が M n (2 原子) である。

【 0 0 8 5 】

(比較例 2)

2 金属モデルの L i 含有金属複合酸化物であり、金属原子が M n と C o である。

【 0 0 8 6 】

(比較例 3)

3 金属モデルの L i 含有金属複合酸化物であり、金属原子が M n (3 原子) である。

【 0 0 8 7 】

(比較例 4)

3 金属モデルの L i 含有金属複合酸化物であり、金属原子が M n (2 原子) と C o である。

【 0 0 8 8 】

【表 1】

	正極材料中の金属元素のモル比		正極材料の組成	相対 BOP
	Mn	置換金属		
実施例 1	0.5 ($y=1/2$)	Cr, 0.5	$\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{0.5}\text{Cr}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$	2.61
実施例 2	0.5 ($y=1/2$)	Fe, 0.5	$\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$	1.57
実施例 3	0.5 ($y=1/2$)	Ni, 0.5	$\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$	1.11
比較例 1	1.0 ($y=1$)	0	$\text{Li}_{1-x}\text{MnO}_{2-\delta}$	1.00
比較例 2	0.5 ($y=1/2$)	Co, 0.5	$\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{2-\delta}$	0.71
実施例 4	0.67 ($y=1/3$)	Cr, 0.33	$\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{0.67}\text{Cr}_{0.33}\text{O}_{2-\delta}$	2.61
実施例 5	0.67 ($y=1/3$)	Fe, 0.33	$\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{0.67}\text{Fe}_{0.33}\text{O}_{2-\delta}$	1.97
実施例 6	0.67 ($y=1/3$)	Ni, 0.33	$\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{0.67}\text{Ni}_{0.33}\text{O}_{2-\delta}$	2.12
比較例 3	1.0 ($y=1$)	0	$\text{Li}_{1-x}\text{MnO}_{2-\delta}$	1.00
比較例 4	0.67 ($y=1/3$)	Co, 0.33	$\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{0.67}\text{Co}_{0.33}\text{O}_{2-\delta}$	0.96

【0089】

上記実施例及び比較例の結果から、Mn との電子数の差が奇数である Cr、Fe 又は Ni を置換金属とする場合は、電子数の差が偶数である Co を置換金属とする場合、及び置換金属のない場合（電子数差は 0）と比較して明らかに BOP 値が高い。即ち、本実施例のように、Mn が規則的に欠損し、所定の金属元素で置換されていると、結晶構造の安定性が高いことがわかる。

また、この傾向には、クラスターに含まれる金属原子数、即ち、金属の配合比の影響は小さいことがわかる。

なお、本実施例より、リチウム欠損量 x 及び酸素欠損量 δ の値が変動しても上記傾向は変化しないことが容易に想定できる。

【0090】

以上のことから、本発明の好適範囲内である Li 欠損金属複合酸化物は、かかる範囲外のものよりも安定性が著しく向上し、これら Li 欠損金属複合酸化物を正極活物質（正極材料）として用いたリチウム二次電池も同様の安定性を有することが推察できる。

なお、上述の実施例より、本発明の Li 含有金属複合酸化物及びこれを正極

活物質（正極材料）として用いたリチウム二次電池においても同様の効果が得られると推察できる。

【0091】

以上、本発明を好適実施例及び比較例により詳細に説明したが、本発明はこれら実施例に限定されるものではなく、本発明の要旨の範囲内において種々の変形が可能である。

例えば、本発明が対象とするLi含有金属複合酸化物は、Li-Mn複合酸化物に限定されるものではなく、Mn以外の3d遷移金属を2種含有するものであってもよい。

また、Li欠損金属複合酸化物におけるLi欠損量及び金属置換量は、金属元素や置換金属の種類、電池として必要な性能などを考慮して適宜調整することができる。

【0092】

【発明の効果】

以上説明してきたように、本発明によれば、所望の組合せや構造とすること、又は規則的にLiや金属元素を欠損・置換させ、結晶中の歪みや化学結合を安定化することとしたため、結晶構造安定性、サイクル安定性及び高温時の耐久安定性に優れ、更に高容量であるLi含有金属複合酸化物、Li欠損金属複合酸化物、これらの製造方法、正極活物質及びこれらを用いた非水電解質二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

Li含有Mn複合酸化物の結晶形態を示す図である。

【図2】

非経験的分子軌道法による計算処理を示すフロー図である。

【図3】

2金属原子のクラスターを示す図である。

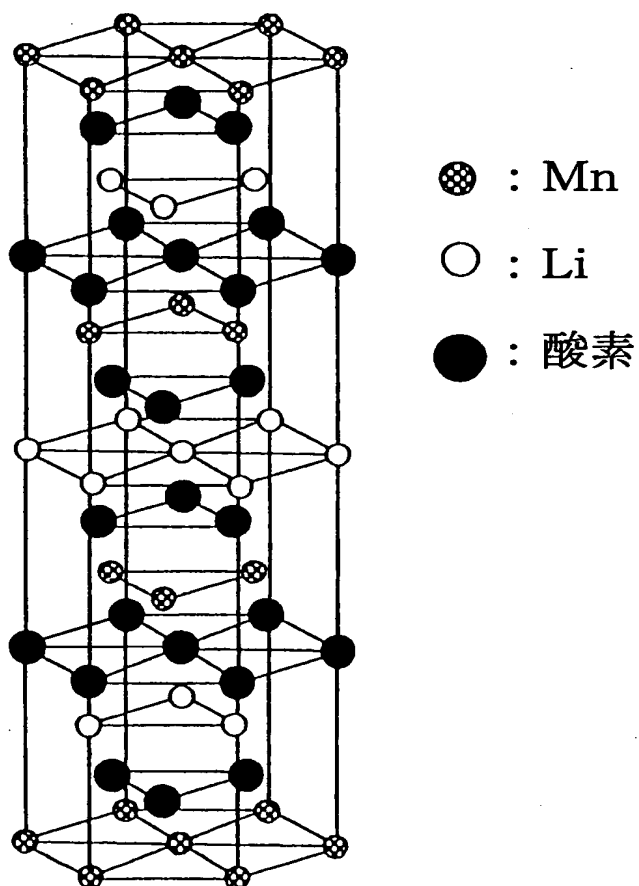
【図4】

3金属原子のクラスターを示す図である。

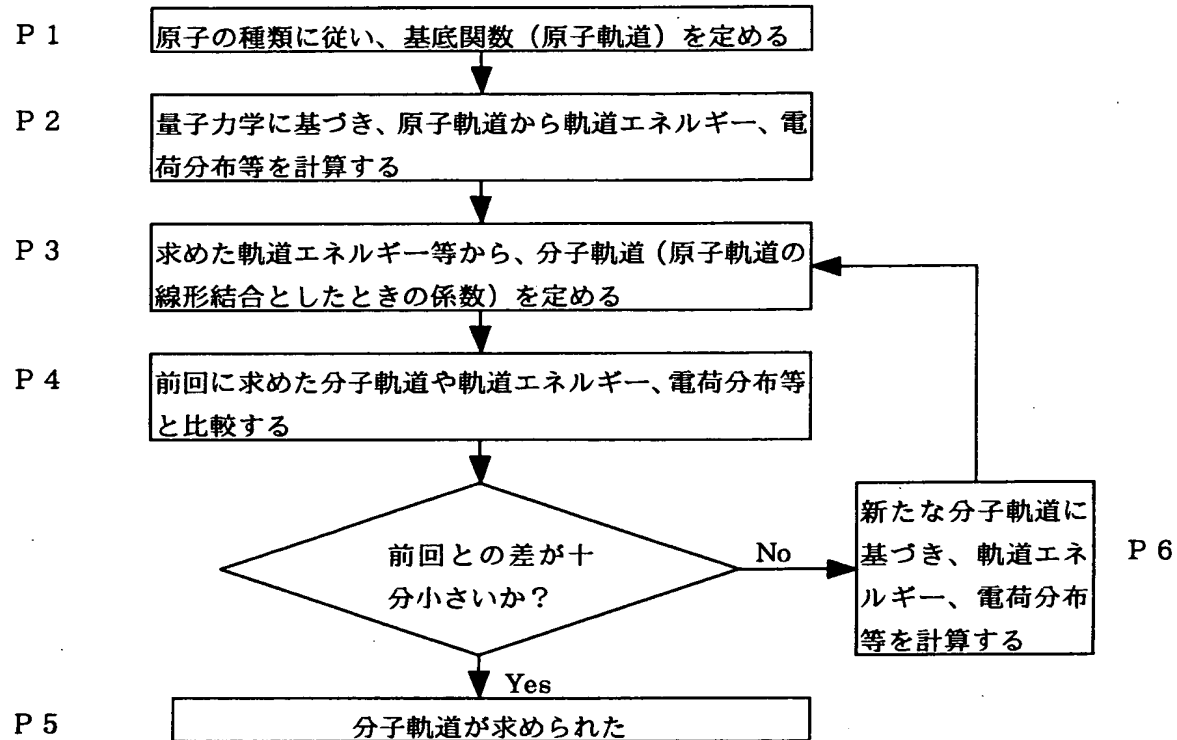
【書類名】

図面

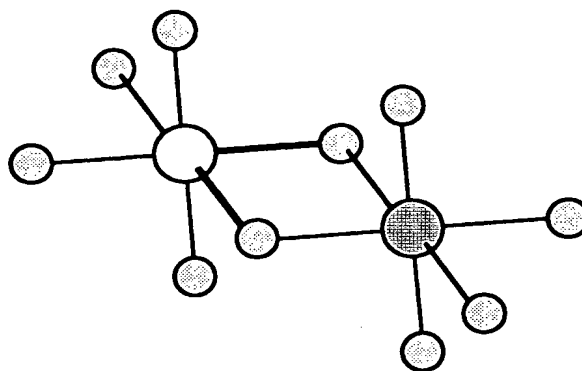
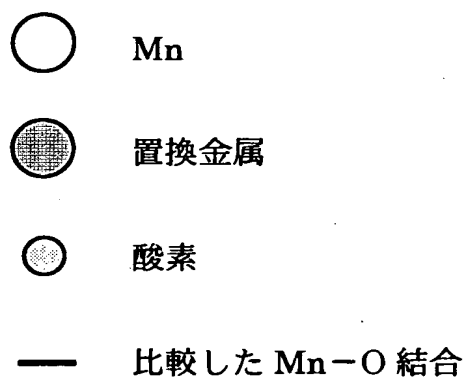
【図 1】



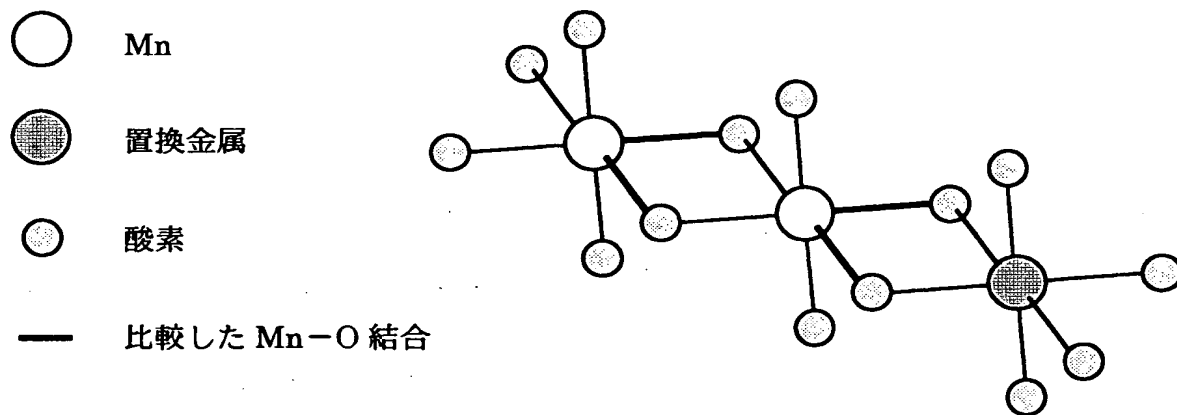
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 結晶構造安定性、サイクル安定性及び高温時の耐久安定性に優れ、更に高容量であるLi含有金属複合酸化物、Li欠損金属複合酸化物、これらの製造方法、正極活物質及びこれらを用いた非水電解質二次電池を提供すること。

【解決手段】 $\text{LiMO}_2 \cdots (\text{A})$ (式中の上記Mは、電子数の差が奇数である2種の金属元素であって、一方又は双方が3d遷移金属を示す)で表され、層状型結晶構造を有するLi含有金属複合酸化物である。

Li欠損金属複合酸化物を含んで成る正極活物質を用い、負極活物質として、リチウム、複合酸化物、窒素、炭素及び錫などを用いる非水電解質二次電池である。

【選択図】 なし

特 2000-248962

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000003997]

1. 変更年月日 1990年 8月31日
[変更理由] 新規登録
住 所 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
氏 名 日産自動車株式会社